

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-000467

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

B01J 23/46

H01M 4/90

H01M 4/92

(21)Application number : 10-167983

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
WATANABE MASAHIRO

(22)Date of filing : 16.06.1998

(72)Inventor : TADA TOMOYUKI
YAMAMOTO YUMI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR HIGH MOLECULAR SOLID ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of a catalyst for platinum/ruthenium high molecular electrolyte type fuel cell, which supports platinum particles or ruthenium particles in a contact state without aggregating and has excellent carbon monoxide catalyst poisoning resistance.

SOLUTION: This catalyst producing method is constituted so that alcohol is added into a mixed solution of a ruthenium compound aq. solution with a platinum catalyst and ruthenium is reduced at a reaction temp. from 60° C to equal to or below the b.p. of the alcohol to be deposited. In such a case, as the alcohol, ethanol is added so as to be 5-15 vol.% concentration to total volume of the mixed solution and when the reaction is carried out at a temp. near the b.p. of the mixed solution, into which ethanol is added, the catalyst supporting both particles in a close contact state without aggregating and particularly excellent in carbon monoxide catalyst poisoning resistance is obtained. Further the both noble metal particles are alloyed by heating the catalyst to be more closely arranged. Then, the carbon monoxide catalyst poisoning resistance of the catalyst is improved further by the alloying.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-467

(P2000-467A)

(43) 公開日 平成12年1月7日 (2000.1.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
B 0 1 J 23/46	3 0 1	B 0 1 J 23/46	3 0 1 M 4 G 0 6 9
H 0 1 M 4/90		H 0 1 M 4/90	B 5 H 0 1 8
4/92		4/92	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-167983

(22) 出願日 平成10年6月16日 (1998.6.16)

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(72) 発明者 多田 智之

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

(72) 発明者 山本 夕美

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属

工業株式会社技術開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法

(57) 【要約】

【解決課題】 白金粒子またはルテニウム粒子が凝集することなく近接した状態で担持され、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた白金／ルテニウム高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法を提供すること。

【解決手段】 ルテニウム化合物水溶液と白金触媒との混合溶液に、アルコールを添加し、反応温度60℃以上アルコールの沸点以下でルテニウムを還元、析出させることを特徴とする構成からなる触媒製造方法。ここで、アルコールとしては、該混合溶液全容量に対して5～15vol%の濃度のエタノールを添加し、エタノールの添加がなされた混合溶液の沸点付近の温度で反応させたとき両粒子が凝集することなく近接した状態で担持された耐一酸化炭素触媒被毒性が特に優れた触媒が得られる。また、この触媒は熱処理を施すことで両貴金属粒子を更に近接させて合金とすることが可能となる。そして、この合金化により触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性は更に向上することとなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素粉末担体に白金を担持させた触媒とルテニウム化合物の水溶液とを混合させて混合溶液を製造し、該混合溶液の全容量に対して5～15vol%のアルコールを添加し加熱することにより、ルテニウムを還元させて、担体上に白金とルテニウムとを複合的に担持させる高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項2】 アルコールは、メチルアルコール又はエチルアルコールである請求項1記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法

【請求項3】 加熱温度は、アルコール添加がなされた混合溶液の沸点近傍である請求項1又は請求項2記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項4】 ルテニウム化合物は、塩化ルテニウムである請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項5】 請求項1から請求項4のいずれかに記載の方法により製造される触媒を熱処理し、白金とルテニウムとを合金化させる高分子固体電解質型燃料電池用合金触媒の製造方法。

【請求項6】 熱処理温度は、600℃～900℃である請求項5記載の高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法に関するものであり、特に、耐一酸化炭素触媒被毒性を有する白金とルテニウムが複合的に担持された高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】高分子固体電解質型燃料電池は、リン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度が取り出せることから、電気自動車や宇宙船用の電源として注目されている。そして、この燃料電池の電極反応促進の一策として触媒の適用は従来から広く用いられている手段である。しかし、ここで問題となるのが、供給燃料である水素ガス中に微量含まれる一酸化炭素による触媒被毒である。

【0003】白金とルテニウムが複合的に担持された触媒は、優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を有することが従来から知られている。この複合的な触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性については、ルテニウムが親水性を有する物質であり、このルテニウムと結合したOH⁻が白金上に吸着した一酸化炭素を酸化させることにより達成されるものと考えられている。

【0004】従って、この触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性を向上させるためには、白金粒子とルテニウム粒子とを凝集させることなく高度に分散させること、および両

貴金属粒子を可能な限り近接した状態で担持させることが重要となる。

【0005】従来、この金属白金粒子と金属ルテニウム粒子とを触媒担体に担持させる方法としては、白金化合物の水溶液とルテニウム化合物の水溶液とを混合し、担体である炭素粉末とエチルアルコール等の還元剤を添加し、白金イオンとルテニウムイオンを還元させて炭素粉末上に白金及びルテニウム粒子を析出させるものがある。

【0006】また、特開平9-153366号公報で開示された製造方法によれば、白金とルテニウムの担持を別工程とし、導電性物質表面に予め含浸法にて白金を析出させ、次いで、この導電性物質の表面に含浸法にてルテニウムを析出させることで複合的触媒の成形体を得ることができる。そして、白金、ルテニウムの順序にて別工程で析出させた方が両貴金属を同時に析出させた場合よりも優れた触媒能を発揮することが明らかにされている。

【0007】しかし、貴金属粒子はオングストロームオーダーの微小粒子ゆえに、白金粒子とルテニウム粒子とを両者が常に近接した状態で担持させることは困難である。特に、含浸法や従来の還元法においては、ルテニウム粒子の凝集が生じることがあり、一酸化炭素触媒被毒性の観点から最適の特性を有する触媒を得がたい。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、白金粒子またはルテニウム粒子が凝集することなく近接した状態で担持された耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】この課題を解決するため、本発明者らは従来の高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法を基本として鋭意研究の結果、次のような知見を得た。

【0010】水溶液中のルテニウムイオンを還元剤によって還元させるとき、還元剤濃度とルテニウムイオン濃度との濃度積が小さすぎると、還元剤の酸化反応が起こらず、ルテニウムの析出は生じない。しかし、還元剤濃度が低い場合であっても、溶液中に白金触媒を共存させた場合、白金粒子近傍においては白金の酸化作用による還元剤の酸化が起こり電子の放出が生じる。そして、この放出電子がルテニウムイオンに関与して、ルテニウムイオンは金属ルテニウムに還元され、担体上に析出することとなる。このとき、電子供与反応は、白金粒子近傍の酸化力の及ぶ範囲でのみ生じることから、金属ルテニウムが白金粒子と近接した状態で析出することとなる。

【0011】本発明は、上記知見に基づいたものであり、炭素粉末担体に白金を担持させた触媒とルテニウム化合物の水溶液とを混合させて混合溶液を製造し、混合

溶液の全容量に対して5～15vol%のアルコールを添加し加熱することにより、ルテニウムを還元させて担体上に白金とルテニウムとを複合的に担持させることにより高分子固体電解質型燃料電池用触媒を製造するものとした。

【0012】即ち、本発明は、適当な還元剤濃度の下、上記のような白金が仲介する還元剤とルテニウムの間の電子供与反応を優先的に利用することをその基本的な原理としている。そして、これにより従来法よりも両貴金属が高い状態で分散、担持された複合触媒を得ることができる。

【0013】本発明に係る高分子固体電解質型燃料電池用触媒の製造方法においては、まず、担体に白金微粒子を担持させ、白金触媒を製造する。この白金触媒の製造方法としては、例えば、白金化合物水溶液に炭素粉末担体を加えて混合し、これに還元剤を添加、混合させて白金微粒子を還元させる方法が挙げられる。ここで、白金化合物水溶液としては、ジニトロジアミン白金硝酸水溶液、塩化白金酸水溶液等が適用できる。また、還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、アルコール、水素ガス等が適用できるが、アルコール特にエチルアルコールが好ましい。

【0014】次に、この白金触媒をルテニウム化合物の水溶液中に混合する。ここで、ルテニウム化合物水溶液の種類としては、ルテニウム塩化物、ルテニウム硝酸物、ルテニウム錯体の水溶液等があるが、塩化ルテニウム(RuCl_3)の水溶液が好ましい。

【0015】そして、この混合溶液にルテニウムイオンの還元剤としてアルコールを添加するが、本発明の最大の特徴は上記のように、還元剤を白金触媒の酸化力により酸化させて、放出される電子によってルテニウムイオンを還元させる点にある。本発明においてはこの作用を、アルコールの種類、アルコール濃度、反応温度、及び反応時間を操作することにより生じさせている。

【0016】ここで、アルコールの濃度としては、混合溶液の全容量に対して5～15vol%とするのが好ましい。この濃度以下においては、白金触媒の酸化力をもってルテニウムが還元されにくく、また、この濃度以上ではアルコール自体の還元力によりルテニウムの還元反応が白金粒子近傍以外でも生ずることとなり、ルテニウム粒子の凝集が生ずることとなるからである。

【0017】また、アルコールの種類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、及びブチルアルコール等が適用可能であるが、還元力の観点からメチルアルコール及びエチルアルコールが特に好ましい。

【0018】反応温度について、本発明は、50℃程度の比較的低い温度でも実施可能である。しかし、反応時間の短縮という観点から、アルコールを添加した後の混合溶液の沸点に近いを反応温度とするのが好ましい。一

般的に、前記温度は90～100℃とすることになる。

【0019】さらに、反応時間は2時間以上で行うのが好ましい。反応時間を2時間以内とした場合、ルテニウム粒子の還元が不完全となり、その後の熱処理合金化工程において凝集が生じることがあるからである。尚、この反応時間を2時間以上としてもルテニウムの分散状態に大きな差異はない。

【0020】また、この白金とルテニウムの2種の金属を複合的に担持させた触媒は、熱処理を施すことで両貴金属粒子を更に近接させて合金とすることができる。そして、この合金化により触媒の耐一酸化炭素触媒被毒性は更に向上することとなる。

【0021】この熱処理による合金化は、600℃～900℃の範囲で行うのが好ましい。600℃以下では貴金属粒子の合金化が不完全である一方、900℃以上では触媒粒子の凝集が進んで粒径が過大となり、触媒の活性に影響を与えるからである。

【0022】

【発明の実施の形態】以下に本発明の好適と思われる実施形態を示す。

【0023】**第1実施形態** 15wt%の白金を含有するジニトロジアミン白金硝酸溶液4500gに炭素粉末(商品名Vulcan XC72)を100g混合させ攪拌混合後、還元剤として98%エチルアルコール550ml添加した。この溶液を約95℃で6時間、攪拌、混合し白金を炭素粉末に担持させることで白金触媒を得た。

【0024】次に、8.232wt%のルテニウムを含有する塩化ルテニウム溶液35.47g(ルテニウム:2.92g)に水720mlを添加し、混合、攪拌した後、上記白金触媒25g(白金:5.64g)を浸漬させた。そしてこの混合溶液の全容量に対して濃度が10vol%となるように、95%エチルアルコール80mlを添加し、このアルコール添加後の混合溶液を沸点近傍(約95℃)で6時間、攪拌させて反応させた。反応終了後の溶液は、ろ過して60℃で乾燥させて白金/ルテニウム触媒を得た。

【0025】白金とルテニウムの合金化熱処理は、50%水素ガス(バランス:窒素ガス)中で、0.5～1時間、900℃に保持することにより行った。

【0026】**第2実施形態** 本実施形態では、還元剤としてエチルアルコールに変えてメチルアルコールを用いて触媒の製造を行った。従って、基本的な実施形態は第1実施形態と変わりはない。従って、重複する記載は避け、ルテニウムの析出工程における形態の違いのみを述べることとする。

【0027】ここでのルテニウムの析出工程は、第1実施形態と同様に白金触媒を調整し、8.232wt%のルテニウムを含有する塩化ルテニウム溶液35.47g(ルテニウム:2.92g)に水450mlを添加し、混合、攪拌した後、白金触媒25g(白金:5.64

g)を浸漬させた。そしてこの混合溶液の全容量に対して濃度が10vol%となるように、95%メチルアルコールを50mlを添加し、このアルコール添加後の混合溶液を沸点近傍(約95℃)で6時間、攪拌させて反応させた。反応終了後の溶液は、第1実施形態と同様、ろ過、乾燥させて白金/ルテニウム触媒を得た。

【0028】

【比較例】本発明に係る方法と比較するため、比較例として従来法によって触媒を製造した。塩化ルテニウム溶液35.47g(ルテニウム:2.92g)に水100mlを添加し、混合、攪拌した後、第1実施形態と同様の方法で予め炭素粉末に白金を担持させた白金触媒25.0g(白金:5.64g)を添加した。この混合溶液を室温で1時間攪拌しルテニウム溶液を含浸させた。その後、溶液を60℃で乾燥させ、乾燥物を水素還元下で、250℃で0.5時間さらに900℃で0.5時間還元させて触媒を得た。

【0029】

【実験例1】以上の製造方法により製造した白金/ルテニウム複合触媒について、水素極側ハーフセルの電池性能の評価を行った。測定は、100ppmの一酸化炭素を混合した水素ガス中で行っている。電流密度500mA/cm²における測定結果を表1に示す。表1より、第1実施形態及び第2実施形態の触媒はいずれも比較例に比して分極値が約30%低く、高い耐一酸化炭素触媒被毒性を有することがわかった。

【0030】

【表1】

試料名	分極値 (mV)
第1実施形態	48.5
第2実施形態	50.2
比較例	71.4

【0031】

【実験例2】次に、熱処理による合金化の影響について検討した。まず、第1実施形態において900℃で0.5時間合金化熱処理を行った触媒と、合金化熱処理を省略した触媒とについて水素極ハーフセル電池性能の評価を行った。測定は上記と同様、100ppmの一酸化炭

素を混合した水素ガス中で行っている。その測定結果を図1に示す。図1では、縦軸に分極値を、横軸には電流密度値を取り各電流密度における分極値をプロットした。

【0032】図1で示されるように、熱処理を行った触媒はいずれの電流密度においても分極値が低く、本発明に係る触媒は、熱処理を行うことで更に優れた耐一酸化炭素触媒被毒性を発揮することがわかった。

【0033】

【実験例3】次に、熱処理温度の影響について検討した。測定条件は上記と同様である。その測定結果を図2に示す。図2では、縦軸に電流密度500mA/cm²における水素極の分極値を、横軸には熱処理温度を取り各温度で作製された電極触媒の分極値をプロットした。また、熱処理温度の影響の比較は、白金とルテニウムとの担持量を変化させた触媒について行い、30%担持した触媒と50%担持した触媒とについて行った。

【0034】図2から、30%担持した触媒の場合は、熱処理温度の上昇と共に分極値の減少が見られ、処理温度の増加に伴い触媒性能が向上していることがわかった。即ち、処理温度の上昇と共に白金とルテニウムの合金化が進んでいることがわかった。しかし、50%担持した触媒の場合は、分極値は700℃近傍で極小となるが、その後熱処理温度の上昇と共に電極値が増大、性能の低下が見られた。これは、担持率が大きい場合、高温で熱処理すると貴金属粒子の凝集が生じ性能が低下したためと考えられる。

【0035】

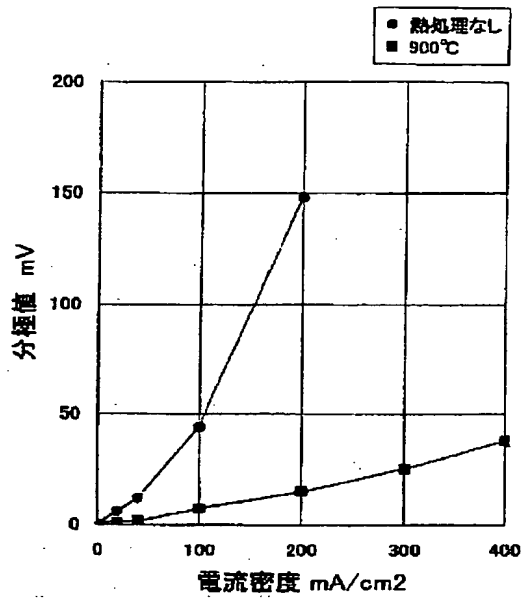
【発明の効果】本発明によれば、白金とルテニウム粒子が互いに近接した状態で高度に分散した複合的な触媒が得られる。その結果、耐一酸化炭素触媒被毒性に優れた燃料電池用触媒を得ることができる。さらに、この触媒に熱処理を施すことで白金粒子とルテニウム粒子をより近接させ合金化することができ、これによりさらに耐一酸化炭素触媒被毒性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

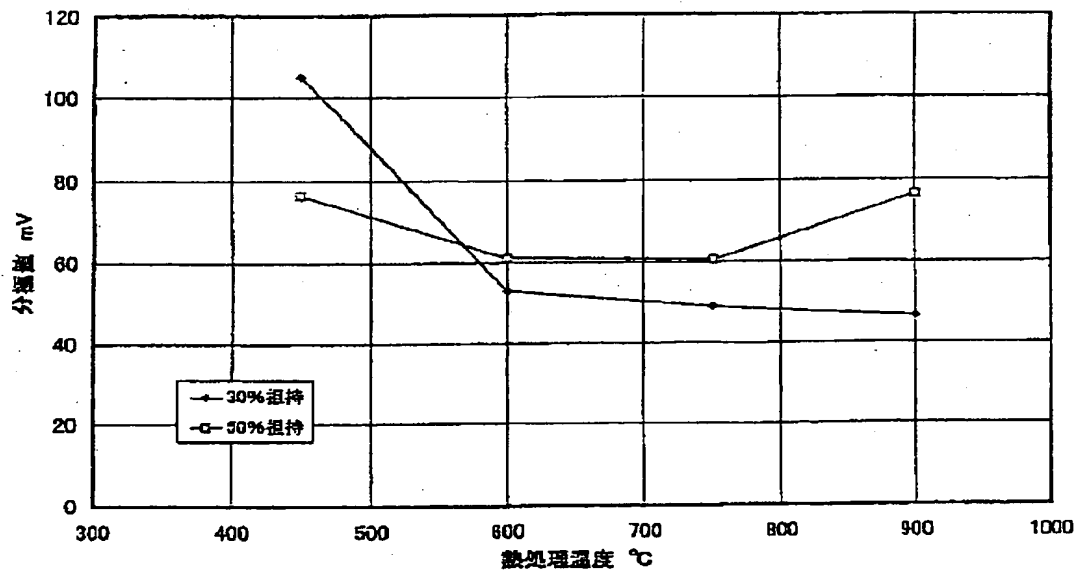
【図1】熱処理の有無による電極特性の違いを比較して示すグラフ。

【図2】各熱処理温度における電極特性の違いを比較して示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA08A BA08B
BB08C BC70A BC70B BC70C
BC75A BC75B BE06C CC32
EA01Y EC28 ED07 FA02
FA08 FB06 FB08 FB29 FB46
FC02 FC04 FC07 FC08
5H018 AA06 BB01 BB12 BB17 EE03
EE11 HH05 HH08